คม 331 เคมีอนินทรีย์ 1 ปีการศึกษา 1-2561

พันธะเคมี (Chemical Bondings)

<u>หัวข้อ</u>

1. บทนำ
2. ประเภทของพันธะเคมี
3. แรงระหว่างโมเลกุล
4. ทฤษฎีพันธะเคมี
5. เรโซแนนซ์
6. ประจุฟอร์มอล
7. กฎ 18 อิเล็กตรอน
8. พันธะ 3 อะตอม 2 อิเล็กตรอน

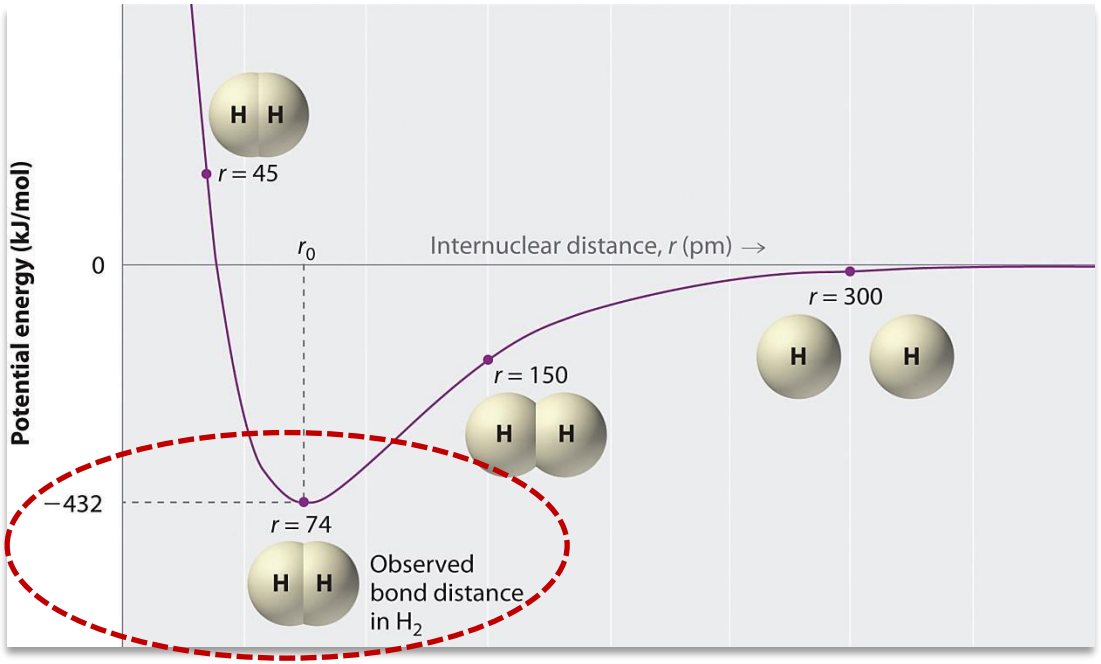
1. บทนำ

- พันธะเคมี → แรงดึงดูดระหว่างอะตอม โมเลกุล หรือไอออน ทำให้มีความเสถียรเพิ่มขึ้นกว่าเมื่ออยู่เป็นอะตอม โมเลกุล หรือไอออนเดี่ยวๆ
- พันธะเคมีเกิดจากการใช้อิเล็กตรอนวงนอก (valence e^-) ได้แก่
  (1) การให้-รับ valence e^- หรือ (2) การใช้ valence e^- ร่วมกันระหว่างคู่ที่เกิดพันธะ
- พันธะระหว่างอะตอมหรือไอออน มีความแข็งแรงมากกว่าพันธะระหว่างโมเลกุล
- พันธะเคมี เป็นแรงดึงดูดที่แข็งแรงกว่าแรงทางเคมี
- พันธะเคมีระหว่างอะตอมหรือไอออน ได้แก่ พันธะไอออนิก พันธะโควาเลนต์ และพันธะโลหะ → เกี่ยวข้องกับสมบัติทางเคมีหรือปฏิกิริยาเคมีของธาตุหรือสารประกอบ
- พันธะระหว่างโมเลกุล ได้แก่ พันธะไฮโดรเจนและแรงแวนเดอร์วาลส์ → เกี่ยวข้องกับสมบัติทางกายภาพของสารมากกว่าสมบัติทางเคมี

1. บทนำ

- พันธะเคมีระหว่างอะตอม → ระยะระหว่างสองอะตอมจะต้องไม่ไกลเกินไปจนนิวเคลียสของสองอะตอมไม่ดึงดูดกัน และไม่ใกล้เกินไปจนเกิดแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนของสองนิวเคลียส → ระยะที่เหมาะสมนี้ เรียกว่า ***ความยาวพันธะ***

  ทำให้พันธะเคมีที่เกิดขึ้นมีพลังงานต่ำสุด (เสถียรสุด) เรียกว่า ***พลังงานพันธะ***



ความยาวพันธะและพลังงานพันธะในโมเลกุล H_2

ที่มา: https://saylordotorg.github.io/text_general-chemistry-principles-patterns-and-applicationsv1.0/section_12/ca0d2b71bb959680f1f040ad574f1ad1.jpg

2. ประเภทของพันธะเคมี

1. พันธะไอออนิก (Ionic bond)

- บางครั้งเรียกว่า พันธะอิเล็กโทรเวเลนซ์ (electrovalence bond) หรือพันธะไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic bond)

- เป็นพันธะระหว่างธาตุที่มีค่า electronegativity (EN) ต่างกันมาก

- ธาตุที่มี EN ต่ำ จะให้ e^- อยู่ในสภาพไอออนบวก (cation) อีกธาตุหนึ่งที่มี EN สูง จะรับ e^- อยู่ในสภาพไอออนลบ (anion) และดึงดูดกันด้วยแรงกระทำทางไฟฟ้าสถิตย์ เกิดเป็นสารประกอบ เรียกว่า *สารประกอบไอออนิก (ionic compound)*

- ตัวอย่างเช่น การเกิดพันธะของ $Na^+(g)$ และ $Cl^-(g)$ เกิดเป็น NaCl (s) จะได้พลังงานแลตทิซออกมา

$$_{11}Na\ (1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1) \rightarrow Na^+\ (1s^2\ 2s^2\ 2p^6) + e^-\quad (\text{ให้ } e^-)$$

$$_{17}Cl\ (1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5) + e^- \rightarrow Cl^-\ (1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6)\quad (\text{รับ } e^-)$$

$$Na^+\ (g) + Cl^-\ (g) \rightarrow NaCl + \text{Lattice energy}$$

2. ประเภทของพันธะเคมี

1. <u>พันธะไอออนิก</u> (Ionic bond) (ต่อ)

Lattice energy, U → พลังงานที่คายออกมาเมื่อไอออนบวกและไอออนลบในสภาวะก๊าซรวมตัวกันเกิดเป็นผลึกของแข็ง 1 โมล

2. <u>พันธะโควาเลนต์</u> (Covalent bond)

- เป็นพันธะระหว่างธาตุที่มี<u>ค่า EN เท่ากันหรือต่างกันไม่มาก</u>

- อะตอมจะใช้ valence e^- ร่วมกัน → e^- ที่มาเกิดพันธะจะไม่เป็นของอะตอมใดอะตอมหนึ่ง แต่เคลื่อนที่อยู่ระหว่างนิวเคลียสของอะตอมทั้งสอง

- ถือว่า 1 พันธะมี 2 อิเล็กตรอนซึ่งมีสปินตรงข้ามกัน

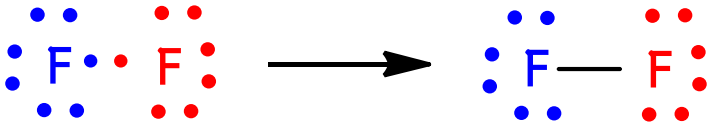
- Covalent bond แบ่งออกเป็น 2 ชนิด ตามลักษณะการใช้อิเล็กตรอนในการเกิดพันธะ

2. ประเภทของพันธะเคมี

2. *พันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) (ต่อ)*

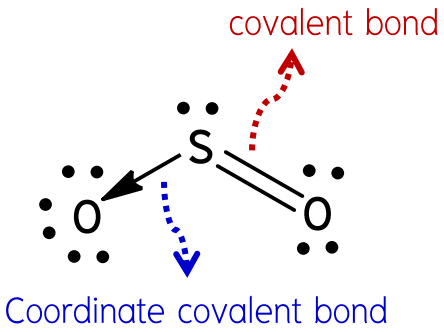
(1) พันธะโควาเลนต์ธรรมดา → คู่ e^- ที่ใช้ร่วมกันมาจากแต่ละอะตอม

- ตัวอย่างเช่น การเกิดพันธะในโมเลกุลฟลูออรีน (F_2)



(2) พันธะโควาเลนต์แบบโคออร์ดิเนต (coordinate covalent bond) → คู่ e^- ที่ใช้ร่วมกันมาจากอะตอมใดอะตอมหนึ่งเพียงอะตอมเดียว

- บางครั้งเรียกว่า พันธะเดทีฟ (dative bond)
- ตัวอย่างเช่น การเกิดพันธะในโมเลกุล SO_2



2. ประเภทของพันธะเคมี

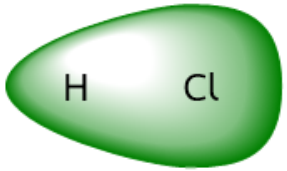
2. พันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) (ต่อ)

โมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมต่างชนิดกันมาเกิดพันธะกัน (heteronuclear molecule) พบว่าคู่อิเล็กตรอนในพันธะจะเข้าใกล้อะตอมที่มี EN สูงกว่า (โอกาสการพบกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนในพันธะจะหนาแน่นทางด้านอะตอมที่มี EN มากกว่า)

ตัวอย่าง เช่น โมเลกุล HCl

H และ Cl มีค่า E.N เท่ากับ 2.1 และ 3.0 ตามลำดับ

$H^{\delta+}$----- $Cl^{\delta-}$



ดังนั้น พันธะ H-Cl จัดเป็นพันธะโควาเลนต์มีขั้ว

2. ประเภทของพันธะเคมี

2. *พันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) (ต่อ)*

พันธะโควาเลนต์ จึงแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ตามความมีขั้วและไม่มีขั้ว

- พันธะโควาเลนต์ไม่มีขั้ว (nonpolar covalent bond) พันธะที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมธาตุชนิดเดียวกัน (มีค่า EN เท่ากัน) อิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะจึงกระจายอยู่สม่ำเสมอระหว่างอะตอม เช่น พันธะ H-H, O=O

- พันธะโควาเลนต์มีขั้ว (polar covalent bond) พันธะที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมธาตุต่างชนิดกัน (มีค่า EN ไม่เท่ากัน) อิเล็กตรอนที่ใช้ร่วมกันมีการกระจายระหว่างสองอะตอมไม่เท่ากัน

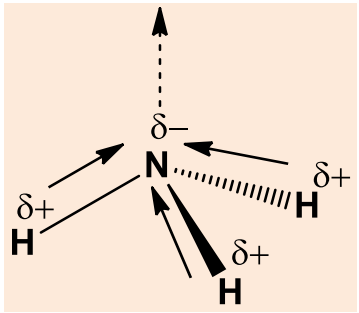
2. ประเภทของพันธะเคมี

2. *พันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) (ต่อ)*

- อะตอมที่มีค่า EN สูงกว่าจะดึงดูดอิเล็กตรอนได้มากกว่า (สภาพประจุไฟฟ้าเป็นลบมากกว่า) ใช้เครื่องหมาย δ^- กำกับบนอะตอมนั้น

- อะตอมที่มีค่า EN ต่ำกว่า ใช้เครื่องหมาย δ^+ (ดังตัวอย่าง slide หน้า 7)

- อาจใช้เครื่องหมาย ⟶ แสดงขั้วของพันธะ โดยปลายลูกศรจะชี้ไปทางอะตอมที่มีค่า EN สูงกว่า ตัวอย่าง เช่น โมเลกุล NH_3



(อะตอม N มีค่า EN สูงกว่า H ทิศทางของไดโพลโมเมนต์จึงพุ่งเข้าหา N)

จะได้ว่า - พันธะ N-H มีขั้ว

- ผลรวมของไดโพลโมเมนต์หักล้างกันไม่หมด ⟶ โมเลกุล NH_3 จึงมีขั้วด้วย

2. ประเภทของพันธะเคมี

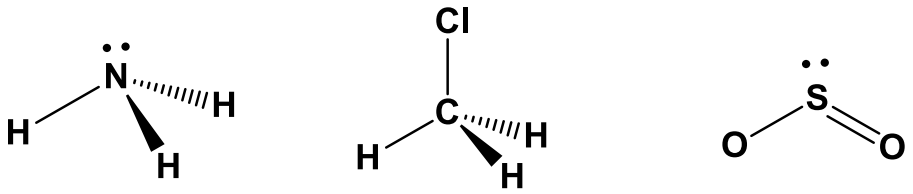
2. *พันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) (ต่อ)*

สรุป โมเลกุลโคเวเลนต์แบ่งได้เป็น 3 ชนิด

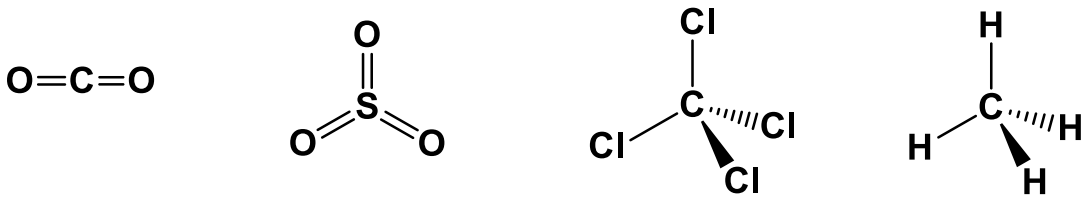
(1) โมเลกุลที่พันธะไม่มีขั้ว และเป็นโมเลกุลไม่มีขั้ว เช่น H_2, Cl_2, N_2, O_2

H-H Cl-Cl N≡N O=O

(2) โมเลกุลที่พันธะมีขั้ว และเป็นโมเลกุลมีขั้ว เช่น NH_3, CH_3Cl, SO_2, H_2O



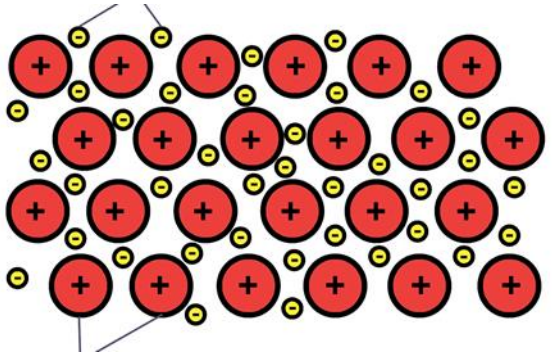
(3) โมเลกุลที่พันธะมีขั้ว แต่เป็นโมเลกุลไม่มีขั้ว เช่น CO_2, SO_3, CCl_4, CH_4



2. ประเภทของพันธะเคมี

3. *พันธะโลหะ (Metallic bond)*

อิเล็กตรอนชั้นนอกของโลหะที่หลุดออกมาและเคลื่อนที่เป็นอิสระ



ไอออนบวกของโลหะ

เป็นพันธะที่ยึดอะตอมในผลึกโลหะไว้ด้วยกัน โดยที่

- valence e^- ของแต่ละอะตอมหลุดออกมารวมกันเป็น ทะเลอิเล็กตรอน กลุ่มอิเล็กตรอนนี้เป็นของส่วนรวม สามารถเคลื่อนที่ไปยังจุดต่างๆ ในผลึกได้ง่าย และดึงดูดกับไอออนบวกของโลหะไว้ด้วยกันทั่วทั้งผลึกโลหะ

- แรงดึงดูดระหว่างกลุ่มอิเล็กตรอนกับไอออนบวกนี้ ทำให้พันธะโลหะแข็งแรง

- โลหะจึงมีจุดเดือด จุดหลอมเหลวสูง นำไฟฟ้าและนำความร้อนได้ดี สามารถทุบตีเป็นแผ่นบาง หรือดึงเป็นเส้นได้ โดยแนวของไอออนบวกจะเลื่อนไหลออกจากกันในโครงสร้าง แต่ไม่หลุดจากกัน เพราะกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนยึดไอออนบวกไว้

- นอกจากนี้โลหะยังมีความเงาเป็นมันวาวและสะท้อนแสงได้ดี เนื่องจากเมื่อแสงตกกระทบโลหะ อิเล็กตรอนจำนวนมากเหล่านี้จะกระจายแสงออกมา

2. ประเภทของพันธะเคมี

3. พันธะโลหะ (Metallic bond) (ต่อ)

- ทฤษฎีแถบ (Band theory) → ใช้อธิบายการเกิดพันธะโลหะ โดยที่

- เมื่อโลหะ 2 อะตอมเกิดพันธะกัน → โมเลกุล M_2 atomic orbital ของแต่ละอะตอมจะถูกนำมารวมกัน เกิดเป็น 2 molecular orbitals

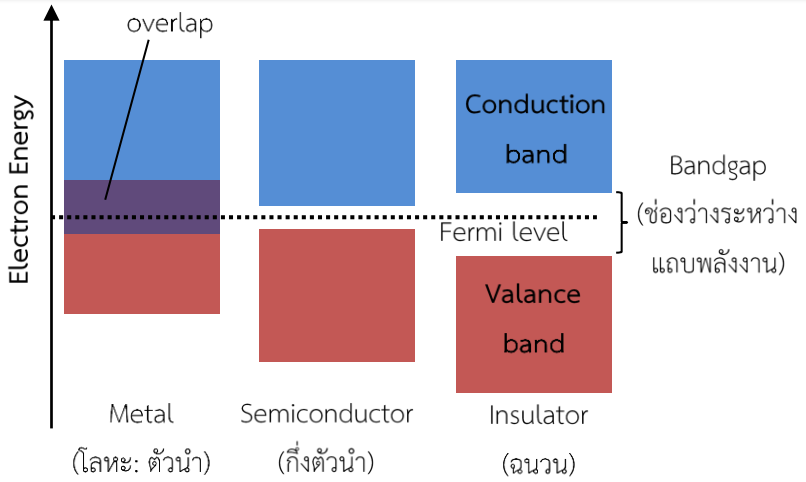
- ดังนั้นในผลึกโลหะ จำนวนอะตอมโลหะมีมาก → อันตรกิริยาระหว่างอะตอมมีจำนวนมากขึ้น → เกิดเป็น molecular orbitals จำนวนมากและมีระดับพลังงานชิดกันมาก จนกระทั่งเกิดเป็นแถบ (band) ขึ้น

- ลักษณะของแถบพลังงานมี 3 ส่วนคือ แถบวาเลนซ์ แถบว่าง และแถบนำไฟฟ้า โดยแถบที่มีอิเล็กตรอนเต็มจะมีพลังงานต่ำกว่า เรียกว่า แถบวาเลนซ์ (Valence band) สำหรับแถบพลังงานที่อยู่สูงขึ้นไปเรียกว่า แถบนำไฟฟ้า (Conduction band) และช่องว่างระหว่างแถบวาเลนซ์และแถบนำไฟฟ้าเรียกว่า แถบว่าง (Bandgap)

2. ประเภทของพันธะเคมี

3. *พันธะโลหะ (Metallic bond) (ต่อ)*

ทฤษฎีแถบพลังงานนี้สามารถอธิบายสมบัติตัวนำ กึ่งตัวนำ และฉนวนได้ ดังนี้



- **ตัวนำ (Conductor)** จะมีอิเล็กตรอนเต็มในแถบวาเลนซ์และมีอิเล็กตรอนอยู่บ้างในแถบนำไฟฟ้า เมื่อให้สนามไฟฟ้าก็จะเกิดการนำไฟฟ้าขึ้น แถบวาเลนซ์และแถบนำไฟฟ้าจะอยู่ชิดกันหรือซ้อนเหลื่อม (overlap) กันก็ได้
- **ฉนวน (Insulator)** จะมีอิเล็กตรอนเต็มในแถบวาเลนซ์ และไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ในแถบนำไฟฟ้า โดยช่องว่างระหว่างแถบพลังงานทั้งสองห่างกันมากจนเมื่อให้พลังงานไฟฟ้า พลังงานความร้อน หรือพลังงานแสง ก็ไม่สามารถทำให้อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ถูกกระตุ้นขึ้นมาที่แถบนำไฟฟ้าได้ จึงไม่นำไฟฟ้า
- **กึ่งตัวนำ (Semiconductor)** จะมีอิเล็กตรอนเต็มในแถบวาเลนซ์คล้ายฉนวน แต่มีช่องว่างพลังงานเหนือแถบนั้นไม่กว้างมาก ที่อุณหภูมิปกติ พลังงานความร้อนหรือพลังงานแสงสามารถกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเหล่านี้ขึ้นไปยังแถบนำไฟฟ้าได้ และทำให้เกิดการนำไฟฟ้าได้บ้าง โดยความต้านทานไม่สูงมากนัก

3. แรงระหว่างโมเลกุล

แรงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular forces or Intermolecular interaction)

- การดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารโควาเลนต์ มักมีความแรงน้อยกว่าการดึงดูดระหว่างอะตอมภายในโมเลกุล
- แรงระหว่างโมเลกุล ได้แก่

(1) แรงแวนเดอร์วาล์ว (van der Waals force)

- เสนอโดย Johannes Diderik van der Waals
- เรียกอีกอย่างว่า London force หรือ London dispersion force
- เป็นแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลไม่มีขั้ว
- เกิดจาก e^- เคลื่อนที่รอบนิวเคลียสตลอดเวลา $\longrightarrow$ กระจายตัวไม่สม่ำเสมอ (มีความหนาแน่นเพียงด้านใดด้านหนึ่งของนิวเคลียส) $\longrightarrow$ เกิดไดโพลชั่วคราว

3. แรงระหว่างโมเลกุล

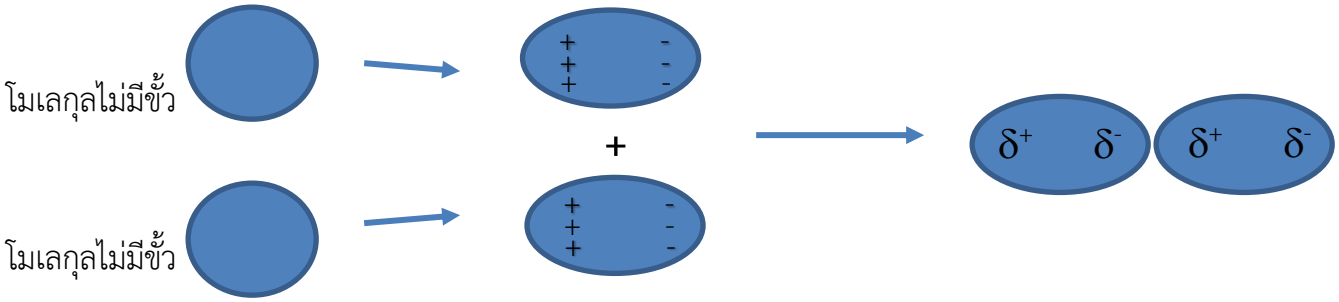
แรงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular forces or Intermolecular interaction)

(1) แรงแวนเดอร์วาล์ว (van der Waals force) (ต่อ)

- ตัวอย่างเช่น แรงดึงดูดระหว่างอะตอม/โมเลกุล He, Ne, Ar, O_2, Cl_2, N_2
- แรงชนิดนี้จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับจำนวน e^- และน้ำหนักโมเลกุล

จำนวน e^- มาก → แรงดึงดูดมาก

น้ำหนักโมเลกุลมาก (อะตอมมักมีขนาดใหญ่) → แรงดึงดูดมาก เนื่องจากเกิดไดโพลชั่วคราวได้ง่าย และเหนี่ยวนำโมเลกุลข้างเคียงให้เกิดขั้วที่มีประจุตรงข้ามและดึงดูดกัน



การเกิดขั้วชั่วคราวในโมเลกุลไม่มีขั้ว

3. แรงระหว่างโมเลกุล

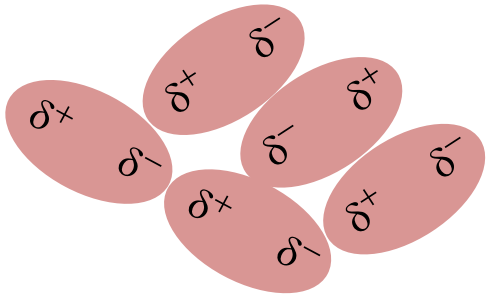
แรงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular forces or Intermolecular interaction)

(2) แรงระหว่างโมเลกุลมีขั้ว (Dipole-dipole force)

- เป็นแรงที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลที่มีขั้วไฟฟ้า (พันธะมีขั้วเนื่องจาก EN ต่างกันและไดโพลโมเมนต์ของโมเลกุลหักล้างกันไม่หมด)

- แต่ละโมเลกุลจะจัดเรียงตัวเพื่อหันด้านที่มีสภาพไฟฟ้าต่างกันมาดึงดูดกัน เช่น โมเลกุลหนึ่งจะหันด้านที่มีสภาพไฟฟ้าลบ (δ^-) อีกโมเลกุลหนึ่งจะหันด้านที่มีสภาพไฟฟ้าบวก (δ^+)

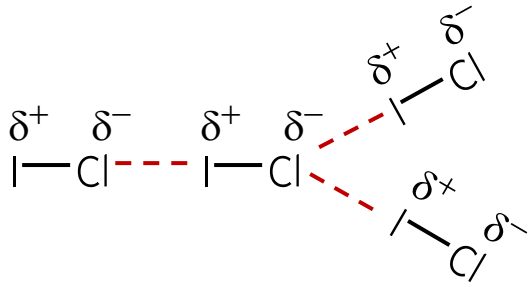
→ ดึงดูดกัน → แรง dipole-dipole



การเกิดขั้วระหว่างโมเลกุลมีขั้ว

- ตัวอย่างเช่น ICl เป็นโมเลกุลมีขั้ว (Cl มี EN สูงกว่า I)

→ Cl ของโมเลกุลหนึ่งจะดึงดูดกับ I ของอีกโมเลกุลหนึ่ง



3. แรงระหว่างโมเลกุล

แรงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular forces or Intermolecular interaction)

(3) แรงระหว่างโมเลกุลมีขั้วเหนี่ยวนำโมเลกุลไม่มีขั้วให้เกิดขั้ว (Dipole-induced dipole force)

- โมเลกุลมีขั้วสามารถเหนี่ยวนำโมเลกุลไม่มีขั้วให้เกิดขั้วขึ้นได้ โดยไปรบกวนการกระจายอิเล็กตรอนของโมเลกุลไม่มีขั้ว
- แรงชนิดนี้จัดเป็นแรงดึงดูดที่อ่อน
- ตัวอย่างเช่น แรงระหว่างโมเลกุล CO_2 (ไม่มีขั้ว) และ H_2O (มีขั้ว)

การเกิดขั้วระหว่างโมเลกุลมีขั้วและโมเลกุลไม่มีขั้ว

3. แรงระหว่างโมเลกุล

แรงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular forces or Intermolecular interaction)

(4) พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonding)

- เป็นพันธะระหว่างไฮโดรเจน (δ^+) กับอะตอมที่มีค่า EN สูง (δ^-)

- เรียกอะตอมที่มี EN สูงว่า hydrogen acceptor (A)

เรียกอะตอมที่เกิดพันธะโควาเลนต์กับ H ว่า hydrogen donor (D)

การเกิด H-bonding

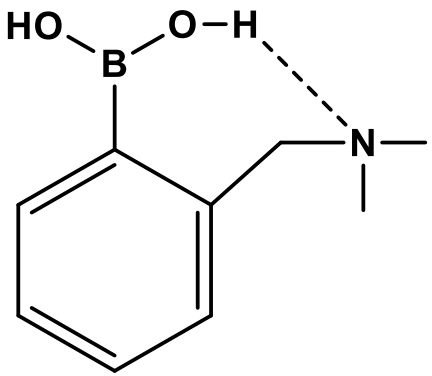
3. แรงระหว่างโมเลกุล

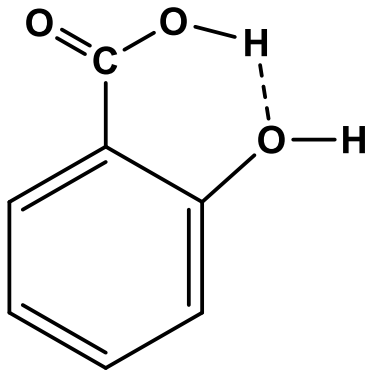
แรงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular forces or Intermolecular interaction)

(4) พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonding) (ต่อ)

พันธะไฮโดรเจนมี 2 ชนิด ได้แก่

- Intramolecular H-bonding → เกิดภายในโมเลกุลเดียวกัน ตัวอย่างเช่น



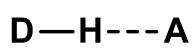


3. แรงระหว่างโมเลกุล

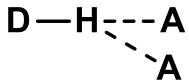
แรงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular forces or Intermolecular interaction)

(4) พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonding) (ต่อ)

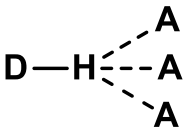
- Intermolecular H-bonding ⟶ เกิดระหว่างโมเลกุล แบ่งเป็น 3 แบบ คือ



1 hydrogen donor และ 1 hydrogen acceptor



1 hydrogen donor และ 2 hydrogen acceptor



1 hydrogen donor และ 3 hydrogen acceptor

- ชนิดของพันธะไฮโดรเจน อาจแบ่งตามความแข็งแรงของพันธะได้ 3 แบบได้แก่ แข็งแรงปานกลาง และอ่อน ⟶ ขึ้นอยู่กับความยาวพันธะระหว่างอะตอมที่เป็น hydrogen donor (D) และ hydrogen acceptor (A) และมุมพันธะ สรุปดังตาราง 1

3. แรงระหว่างโมเลกุล

แรงระหว่างโมเลกุล (Intermolecular forces or Intermolecular interaction)

ตาราง 1 ชนิดของพันธะไฮโดรเจน D–H---A

ชนิดของอันตรกิริยา	แข็งแรง (strong)	ปานกลาง (moderate)	อ่อน (weak)
ความยาวพันธะ H--A (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	> 2.2
ความยาวพันธะ D-H (Å)	0.08-0.25	0.02-0.08	< 0.02
D-H เทียบกับ H---A	D-H ≈ H---A	D-H < H---A	D-H << H---A
ระยะห่าง D---A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	> 3.2
มุมพันธะ D-H---A (°)	170-180	> 130	> 90
พลังงานพันธะ (kcal mol^{-1})	15-40	4-15	< 4

ที่มา: Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 48-76.